

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-132726

(43)Date of publication of application : 20.05.1997

(51)Int.Cl.

C09B 31/30

C09B 45/28

G02B 5/30

(21)Application number : 07-233773

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.09.1995

(72)Inventor : OGINO KAZUYA
YOKOYAMA KANEO
HAYASHI SHIGETOSHI
OMURA TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 06221990

Priority date : 16.09.1994

Priority country : JP

07229372

06.09.1995

JP

(54) TETRAKIS AZO COMPOUND AND ITS APPLICATION TO POLARIZING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful for producing various liquid- crystal display bodies excellent in polarization property and durability by compounding it with a polarizing film matrix as a polarizing film pigment.

SOLUTION: This is a tetrakis azo compound expressed by formula I or formula II [Q1 is a (substituted) phenyl or naphthyl; Q2 is a phenyl group having at least one of hydroxy and (not substituted) amino and further may be substituted; R1 to R4 are each independently H, hydroxy, a lower alkyl, etc., e.g. a compound of formula III, in terms of a free acid. A compound of formula I is obtained by diazotizing a corresponding aromatic amine and coupling the diazotized amine with an aniline compound. Further, the diazotization and the coupling are repeated and finally the reaction product is coupled with a benzene compound. Further, a dye polarizing film is obtained by compounding at least one of a compound of formula I and a compound of formula II and at least two kinds of adequate organic dyes with a polarizing film matrix.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

送付

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-132726

(43)公開日 平成9年 (1997) 5月20日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 31/30	C L A		C 0 9 B 31/30	C L A
45/28			45/28	
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁)

(21)出願番号	特願平7-233773	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成7年 (1995) 9月12日	(72)発明者	荻野 和哉 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-221990	(72)発明者	横山 加根生 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平6 (1994) 9月16日	(72)発明者	林 成年 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平7-229372		
(32)優先日	平7 (1995) 9月16日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

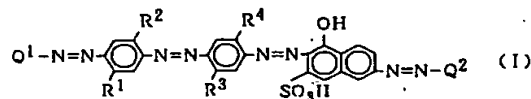
(54)【発明の名称】 テトラキスアゾ化合物およびその偏光膜への利用

(57)【要約】

【課題】 染料系偏光膜に好適な化合物を提供し、それを用いて偏光性能および耐久性に優れる偏光膜を製造する。

る。

【解決手段】 遊離酸の形で式 (I)

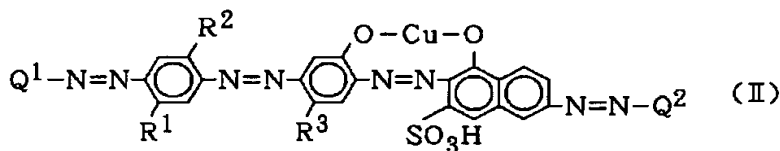
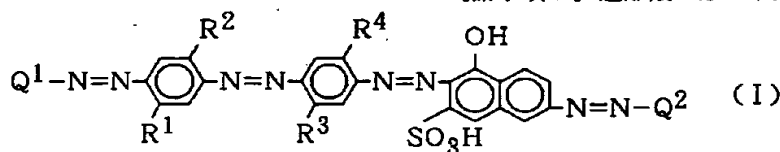


(式中、Q¹ は無置換のもしくは置換されたフェニルまたはナフチル基、Q² はヒドロキシおよび無置換のもしくは置換されたアミノから選ばれる置換基を少なくとも1個有するフェニル、R¹、R²、R³ およびR⁴ は各々独立に、水素、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アル

コキシまたは無置換のもしくは置換されたアミノを表す) で示されるテトラキスアゾ化合物、または上記式中のR⁴ とOHの間で-O-Cu-O-なる銅錯体を形成した化合物、およびこれらの化合物の少なくとも1種を含む有する偏光膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】遊離酸の形で下式(I)または(II)



(式中、 Q^1 は無置換のもしくは置換されたフェニルまたは無置換のもしくは置換されたナフチルを表し、 Q^2 はヒドロキシおよび無置換のもしくは置換されたアミノから選ばれる置換基を少なくとも1個有し、さらに置換されていてもよいフェニルを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシまたは無置換のもしくは置換されたアミノを表す)で示されるテトラキスアゾ化合物。

【請求項2】 Q^1 が無置換のフェニルであるか、またはニトロ、スルホ、スルファモイル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシ、無置換のもしくは置換されたアミノ、カルボキシおよびハロゲンから選ばれる1もしくは2個の置換基で置換されたフェニルである請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 Q^1 が無置換の2-ナフチルであるか、またはヒドロキシおよびスルホから選ばれる1～3個の置換基で置換された2-ナフチルである請求項1に記載の化合物。

【請求項4】 Q^2 が、ヒドロキシで1～3回置換されており、さらに無置換のもしくは置換されたアミノ、スルホ、アルキル、アルコキシまたはカルボキシで置換されていてもよいフェニルである請求項1～3のいずれかに記載の化合物。

【請求項5】 Q^1 が4-ヒドロキシフェニルである請求

項4に記載の化合物。

【請求項6】 Q^2 が、無置換のもしくは置換されたアミノで1または2回置換されており、さらにヒドロキシ、スルホ、アルキル、アルコキシまたはカルボキシで置換されていてもよいフェニルである請求項1～3のいずれかに記載の化合物。

【請求項7】式(I)で示され、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、アセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ウレイドまたはメチルアミノである請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

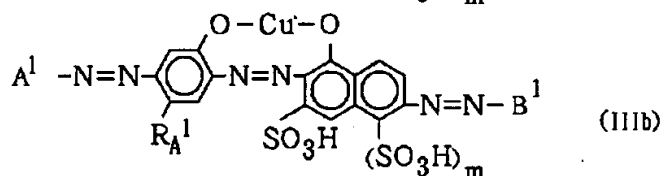
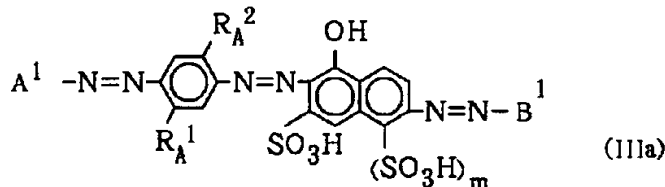
【請求項8】式(II)で示され、 R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、アセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ウレイドまたはメチルアミノである請求項1～6のいずれかに記載の化合物。

【請求項9】偏光膜基材に、請求項1～8のいずれかに記載のテトラキスアゾ化合物を含有してなる偏光膜。

【請求項10】さらに他の有機染料を含有してなる請求項9に記載の偏光膜。

【請求項11】有機染料が、下記【A】及び【B】の群から選ばれる少なくとも二種である請求項10に記載の偏光膜。

【A】 遊離酸の形で下式(IIIa)及び(IIIb)



(式中、 A^1 及び B^1 はそれぞれ独立に無置換のもしくは置換されたフェニル又は無置換のもしくは置換されたナフチルを表し、 R_A^1 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホ又は無置換のもしくは置換されたアミノを

表し、 R_A^2 は水素、ヒドロキシ又は低級アルコキシを表し、そして m は0又は1を表す。)で示されるトリスアゾ染料からなる群

【B】 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12、

シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28、
 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44、
 シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26、
 シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39、
 シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107、
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 2、
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 31、
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 79、
 シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 及びシー・アイ・
 ダイレクト・レッド 247からなる群

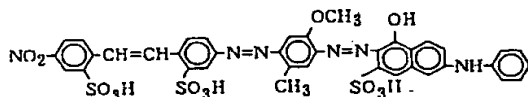
【請求項12】 (A) 及び (B) の群から選ばれる少なくとも二種の有機染料が、(A) の群から選ばれる染料の少なくとも一種と (B) の群から選ばれる染料の少なくとも一種である請求項11に記載の偏光膜。

【請求項13】 偏光膜基材が、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムである請求項9～12のいずれかに記載の偏光膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、テトラキスアゾ化合物およびそれを含有してなる偏光膜に関するものである。



【0006】 また、高分子フィルムに二種以上二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態（直交位）で、可視領域、特に400～700 nmの波長領域における特定波長の光もれ（色もれ）があると、偏光膜を液晶パネルに装荷したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装荷したとき、暗状態において特定波長の色もれによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視領域、特に400～700 nmの波長領域における直交位の透過率（直交透過率）を、様に低くしなければならない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的の一つは、偏光性能に優れ、しかも水および熱に対する耐久性にも優れる染料系偏光膜を提供することにある。本発明の別の目的は、かかる偏光膜を製造するのに適した新規な化合物を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】 偏光膜は、延伸配向したポリビニルアルコールまたはその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸またはポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどの偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。

【0003】 これらのうち、ヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対する耐久性が劣るため、高温・高湿の状態ではその性能が低下するという問題がある。耐久性を向上させるために、ホルマリンまたはホウ酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが、未だ十分とはいえない。

【0004】 一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜は、ヨウ素系偏光膜に比べて水および熱に対する耐久性に優れるものの、一般に初期偏光性能が十分でない。特開昭 59-145255号公報には、遊離酸として例えば下記構造を有するジスアゾ染料を含有してなる偏光膜に関する記載があるが、需要家のニーズを十分に満足させるに至っていない。

【0005】

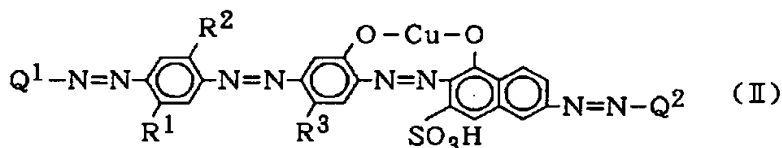
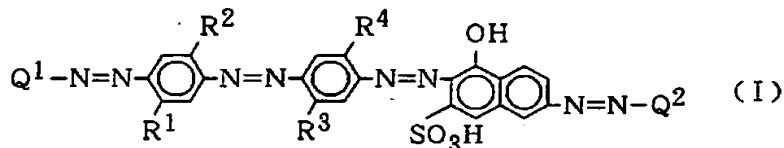
【0008】 さらに、本発明の他の目的は、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜であって、可視領域、特に400～700 nmの波長領域における直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、しかも水および熱に対する耐久性にも優れる染料系偏光膜を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、新規なテトラキスアゾ化合物を見出し、当該化合物を偏光膜基材に含有させると偏光性能及び耐久性に優れる偏光膜が得られること、さらに、かかる特定のテトラキスアゾ化合物とともに中性色を有する偏光膜とするための有機染料を含有させると優れた性能を有するとともに可視領域における色もれも少ない偏光膜が得られることを見出して、本発明を完成した。即ち、本発明は、遊離酸の形で下式

(I) または (II)

【0010】

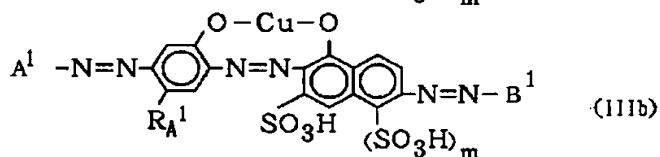
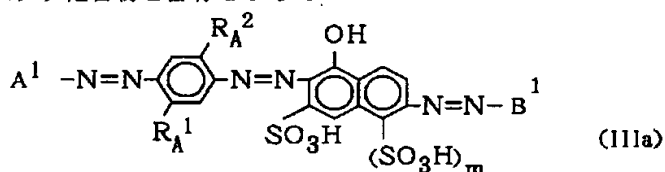


【0011】(式中、 Q^1 は無置換のもしくは置換されたフェニルまたは無置換のもしくは置換されたナフチルを表し、 Q^2 はヒドロキシおよび無置換のもしくは置換されたアミノから選ばれる置換基を少なくとも1個有し、さらに置換されていてもよいフェニルを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシまたは無置換のもしくは置換されたアミノを表す)で示されるテトラキスアゾ化合物を提供するものである。また、本発明は、偏光膜基材に、遊離酸の形で上記式(I)または

なる偏光膜を提供する。上記式(I)もしくは(II)で示されるテトラキスアゾ化合物またはその塩を1種または2種以上含有してなる偏光膜は、偏光性能に優れ、しかも水および熱に対する耐久性にも優れる特徴を有する。上で定義した本発明の染料系偏光膜は、さらに別の有機染料を含有することができ、とりわけ、以下の[A]及び[B]の群から選ばれる染料を少なくとも二種含有するのが好ましい。

[A] 遊離酸の形で下式(IIIa)及び(IIIb)

【0012】



【0013】(式中、 A^1 及び B^1 はそれぞれ独立に無置換のもしくは置換されたフェニル又は無置換のもしくは置換されたナフチルを表し、 R_A^1 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホ又は無置換のもしくは置換されたアミノを表し、 R_A^2 は水素、ヒドロキシ又は低級アルコキシを表し、そして m は0又は1を表す。)で示されるトリスアゾ染料からなる群

[B] シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107、シー・アイ・ダイレクト・レッド 2、シー・アイ・ダイレクト・レッド 31、シー・アイ・ダイレクト・レッド 79、シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 及びシー・アイ・ダイレクト・レッド 247からなる群

【0014】従って、本発明は、偏光膜基材に、遊離酸の形で上記式(I)または(II)で示されるテトラキスアゾ化合物から選ばれる少なくとも一種と、上記[A]

及び[B]の群から選ばれる有機染料の少なくとも二種とを含有せしめてなる染料系偏光膜をも提供する。

【0015】式(I)および(II)において、 Q^1 はフェニルまたはナフチルであり、それぞれ無置換であっても、また置換されていてもよい。フェニルの置換基としては、例えばニトロ、スルホ、スルファモイル、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、無置換のもしくは置換されたアミノ、カルボキシおよびハロゲンなどが挙げられ、ここでアミノの置換基としては、例えばメチル、エチル、アセチル、 β -ヒドロキシエチルなどが挙げられる。またナフチルの置換基としては、ヒドロキシやスルホなどが挙げられる。 Q^1 で表されるフェニルとして好ましいものは、無置換フェニルのほか、ニトロ、スルホ、スルファモイル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシ、無置換のもしくは置換されたアミノ、カルボキシおよびハロゲンから選ばれる1もしくは2個の置換基で置換されたフェニルである。このような好ましいフェニルは、下式で示される。

【0016】

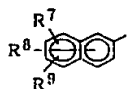
7



【0017】式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に、水素、ニトロ、スルホ、スルファモイル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシ、無置換のもしくは置換されたアミノ、カルボキシまたはハロゲンを表す。なかでも、ニトロ、スルホ、スルファモイル、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、カルボキシまたはクロロで置換されたフェニルが好ましい。

【0018】又、 Q^1 で表されるナフチルは2-ナフチルが好ましく、無置換の2-ナフチルのほか、ヒドロキシおよびスルホから選ばれる1~3個の置換基で置換された2-ナフチルが挙げられる。このような好ましいナフチルは下式で示される。

【0019】



【0020】式中、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシまたはスルホを表す。なかでも、スルホで1または2回置換されたナフチルが好ましい。

【0021】式 (I) および (II) において、 Q^2 はヒドロキシおよび無置換のもしくは置換されたアミノから選ばれる置換基を少なくとも1個有し、さらに置換されていてもよいフェニルであり、ここでアミノの置換基としては、例えばメチル、エチル、 β -ヒドロキシエチル、 β -シアノエチル、アセチル、カルバモイル、メチルスルホニルなどが挙げられる。また、ヒドロキシおよびアミノ以外に、 Q^2 で表されるフェニルに置換してもよい基としては、スルホ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、カルボキシなどが挙げられる。 Q^2 で表されるフェニルは、次のいずれかが好ましい。

【0022】① ヒドロキシで1~3回置換されており、さらに無置換のもしくは置換されたアミノ、スルホ、アルキル、アルコキシまたはカルボキシで置換されていてもよいフェニル、あるいは、

② 無置換のもしくは置換されたアミノで1または2回置換されており、さらにヒドロキシ、スルホ、アルキル、アルコキシまたはカルボキシで置換されていてもよいフェニル。

【0023】なかでも特に、 Q^2 が4-ヒドロキシフェニルである場合が、好ましいものとして例示される。

【0024】式 (I) および (II) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキ

8

シ、低級アルキル、低級アルコキシまたは無置換のもしくは置換されたアミノであり、ここで低級アルキルおよび低級アルコキシは、それぞれ炭素数1~4程度であることができ、またアミノの置換基としては、例えばメチル、エチル、アセチル、カルバモイル、メチルスルホニルなどが挙げられる。好ましい R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素、ヒドロキシ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、アセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ、ウレイドまたはメチルアミノである。式 (II) のテトラキスアゾ化合物は、式 (I) の化合物において、 R^1 がヒドロキシであり、そのヒドロキシと、1-ヒドロキシ-3-スルホ-2, 6-ナフチレンのヒドロキシとの間で錯錯体を形成したものである。

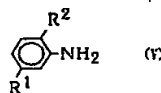
【0025】式 (I) で示されるテトラキスアゾ化合物は、例えば以下に述べる方法によって製造することができる。

【0026】下式 (IV)

【0027】 $Q^1 - NH_2$ (IV)

【0028】(式中、 Q^1 は前記の意味を表す) で示される芳香族アミンをジアゾ化し、下式 (V)

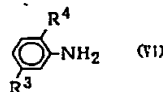
【0029】



【0030】(式中、 R^1 および R^2 は前記の意味を表す)

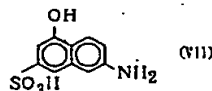
【0031】で示されるアニリン系化合物またはその ω -メタンスルホン化物とカップリングさせる。次いでカップリング生成物を必要に応じて加水分解したのち、常法によりジアゾ化し、下式 (VI)

【0032】



【0033】(式中、 R^3 および R^4 は前記の意味を表す) で示されるアニリン系化合物またはその ω -メタンスルホン化物とカップリングさせる。さらに、このカップリング生成物を必要に応じて加水分解したのち、常法によりジアゾ化し、下式 (VII)

【0034】



【0035】で示される3-アミノ-8-ナフトール

6-スルホン酸またはその塩とカップリングさせる。引き続きこのカップリング生成物を常法によりジアゾ化し、下式(VIII)

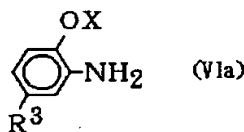


(式中、 Q^1 は前記の意味を表す) で示されるベンゼン系化合物とカップリングさせることにより、式(I)で示されるテトラキスアゾ化合物を得ることができる。

【0036】また、上記製造工程中、式(VII)で示される3-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸またはその塩とのカップリング、さらに式(VIII)で示されるベンゼン系化合物とのカップリングという工程を経る代わりに、式(VII)の化合物またはその塩とカップリングさせる段階で、予め公知の方法により式(VII)の化合物またはその塩をジアゾ化し、式(VIII)で示されるベンゼン系化合物とカップリングさせたカップリング生成物を用いることによって、式(I)で示されるテトラキスアゾ化合物を得ることができる。

【0037】式(II)で示されるテトラキスアゾ化合物は、例えば、上記式(VI)で示されるアニリン系化合物の代わりに、下式(VIa)

【0038】



【0039】(式中、Xは水素またはメチルを表し、 R^3 は前記の意味を表す) で示されるアニリン系化合物またはその ω -メタンスルホン化物を用いて、上記と同様の方法によりテトラキスアゾ化合物を得たのち、公知の方法で錯銅化することにより、製造することができる。

【0040】また、式(II)で示されるテトラキスアゾ化合物(銅錯塩)を、常法による脱金属化反応、例えば、強酸性水性媒体中での処理に供したり、あるいはエチレンジアミン四酢酸のようなキレート化剤を用いた脱金属化反応に供することによって、式(I)で示されるテトラキスアゾ化合物のうち、 R^1 がヒドロキシであるものを得ることもできる。

【0041】式(IV)で示される芳香族アミンとしては、例えば次のようなものが挙げられる。アニリン、2-、3-または4-ニトロアニリン、2-、3-または4-アミノベンゼンスルホン酸、5-アミノベンゼン-1、3-ジスルホン酸、2-アミノベンゼン-1、4-ジスルホン酸、4-アミノベンゼン-1、2-ジスルホン酸、2-、3-または4-スルファモイルアニリン、2-、3-または4-アミノ安息香酸、2-、3-または4-クロロアニリン、2、5-ジクロロアニリン、2-、3-または4-ブロモアニリン、2-、3-または4-メチルアニリン、2-、3-または4-エチルアニリン、2-、3-または4-メトキシアニリン、2-、

3-または4-エトキシアニリン、2-、3-または4-ヒドロキシアニリン、4-ジ(β -ヒドロキシエチル)アミノアニリン、1-アミノナフタレン-4-、5-、6-、7-または8-スルホン酸、2-アミノナフタレン-1-、5-、6-、7-または8-スルホン酸、1-アミノナフタレン-4、7-、4、6-、3、7-、3、8-または3、6-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-4、8-、6、8-、3、6-、1、5-または5、7-ジスルホン酸、1-アミノナフタレン-3、6、8-トリスルホン酸、2-アミノナフタレン-3、6、8-または4、6、8-トリスルホン酸、2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸など。

【0042】式(V)または(VI)で示されるアニリン系化合物としては、例えば次のようなものが挙げられる。アニリン、2-または3-メチルアニリン、2-または3-エチルアニリン、2-または3-メトキシアニリン、2-または3-エトキシアニリン、2-または3-ヒドロキシアニリン、3-アセチルアミノアニリン、3-カルバモイルアミノアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2-メトキシ-5-エトキシアニリン、2、5-ジメトキシアニリン、2、5-ジエトキシアニリン、2-メトキシ-5-カルバモイルアミノアニリン、2-メトキシ-5-(メチルスルホニルアミノ)アニリンなど。

【0043】式(VIa)で示されるアニリン系化合物は、式(V)または(VI)の化合物として上に例示したもののうち、アニリンの2-位にヒドロキシまたはメトキシを有するものであることができる。

【0044】式(VIII)で示されるベンゼン系化合物は、アニリンおよびその誘導体、フェノールおよびその誘導体、アミノフェノールおよびその誘導体などであり、例えば次のようなものが挙げられる。アニリン、1、3-ジアミノベンゼン、1、3-ジアミノ-4-メチルベンゼン、2、4-ジアミノベンゼンスルホン酸、3-アセチルアミノアニリン、3-カルバモイルアミノアニリン、2-または3-メチルアニリン、2-または3-エチルアニリン、2-または3-メトキシアニリン、2-または3-エトキシアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2-メトキシ-5-エトキシアニリン、2、5-ジメトキシアニリン、2、5-ジエトキシアニリン、2-メトキシ-5-カルバモイルアミノアニリン、2-メトキシ-5-(メチルスルホニルアミノ)アニリン、1-アセチルアミノ-4-メトキシ-3-ジ(β -ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、フェノール、レゾルシノール、フロログルシノール、2-、3-または4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ安息香酸、2-または3-アミノフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、

3-ジ (β-ヒドロキシエチル) アミノフェノールなど。

【0045】式(VIII)で示されるベンゼン系化合物のなかでも好ましいものとして、アニリン及びフェノール等が例示される。

【0046】このようにして得られる式(I)または(II)で示されるテトラキスアゾ化合物は、遊離酸の形でよいが、通常ナトリウム塩の形で用いるのが好ましく、またその他の塩、例えばリチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、エタノールアミン塩、アルキルアミン塩などの形で用いることもできる。

【0047】式(I)または(II)で示されるテトラキスアゾ化合物は、偏光膜用の染料として用いた場合に優れた効果を発揮し、また他の有機染料と作用することによって、色相を補正し、偏光性能を向上させることができる。この場合に用いられる他の有機染料としては、本発明に用いるテトラキスアゾ化合物の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する染料であって二色性の高いものであれば、いかなる染料でもよく、具体的には、カラーインデックス(C.I.)に記載される次のようなものが例示される。

【0048】シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 142、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 6、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 1、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 15、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 71、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 78、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 98、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 168、シー・アイ・ダイレクト・ブルー 202、シー・アイ・ダイレクト・レッド 2、シー・アイ・ダイレクト・レッド 31、シー・アイ・ダイレクト・レッド 79、シー・アイ・ダイレクト・レッド 81、シー・アイ・ダイレクト・レッド 240、シー・アイ・ダイレクト・レッド 247、シー・アイ・ダイレクト・ブラウン 106、シー・アイ・ダイレクト・ブラウン 223、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット 9、シー・アイ・ダイレクト・バイオレット 51、シー・アイ・ダイレクト・グリーン 85など。

【0049】さらに好ましい配合系として、前記式(I)または(II)で示されるテトラキスアゾ化合物の少なくとも一種を含むし、さらに前記(A)及び

(B)の群から選ばれる染料を少なくとも二種含有する染料系偏光膜が挙げられる。このように構成した偏光膜は中性色を有し、可視領域、特に400~700nmの波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、さらに高温・高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。なかでも好ましい偏光膜とし

て、前記式(I)または(II)で示されるテトラキスアゾ化合物を一種以上含有し、さらに、前記の(A)の群から選ばれる染料を一種以上及び前記の(B)の群から選ばれる染料を一種以上含有するものなどが例示される。

【0050】(A)の群の染料を表す式(IIa)及び(IIb)において、A'及びB'は、それぞれ無置換のもしくは置換されたフェニル又は無置換のもしくは置換されたナフチルである。フェニルに置換しうる基は、例えばスルホ、スルファモイル、ニトロ、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルコキシ、カルボキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、無置換の又は置換されたアミノなどである。一方、ナフチルに置換しうる基は、例えば、スルホ、ヒドロキシ、無置換の又は置換されたアミノなどである。ここでいう置換されたアミノは、モノー又はジ置換であることができ、アミノに置換しうる基は、例えば、炭素数1~4のアルキル、ヒドロキシやシアノなどで置換された炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルキルカルボニル、フェニル、スルホフェニル、ジスルホフェニル、ベンジル、カルバモイルなどである。

【0051】A'で表されるフェニルは、特にスルホ、スルファモイル、ニトロ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、カルボキシ、塩素、及び無置換のもしくは置換されたアミノから選ばれる1又は2個の置換基で置換されたものが好ましく、とりわけスルホフェニルが好ましい。また、A'で表されるナフチルは、特に1~3個のスルホで置換されたものが好ましく、とりわけモノー又はジスルホナフチルが好ましい。

【0052】B'で表されるフェニルは、特に次のいずれかが好ましい。

【0053】① 無置換のもしくは置換されたアミノで1回又は2回置換されており、さらに、ヒドロキシ、スルホ、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルコキシ又はカルボキシで置換されていてもよいフェニル、あるいは、

② ヒドロキシで1~3回置換されており、さらに無置換のもしくは置換されたアミノ、スルホ、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のアルコキシ又はカルボキシで置換されていてもよいフェニル。

【0054】また、B'で表されるナフチルは、特に次のいずれかが好ましい。

【0055】① ヒドロキシで1又は2回置換されており、さらにスルホ、無置換アミノ又は、アセチル、フェニル、スルホフェニル、ジスルホフェニル、ベンゾイルもしくはメチル置換のアミノで置換されていてもよいナフチル、あるいは、

② 無置換アミノ又は、メチル、エチル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、アセチルもしくはカルバモイル置換のアミノで1回又は2回置換されており、さらにヒドロキシ又はスルホで置換されていてもよいナフチル。

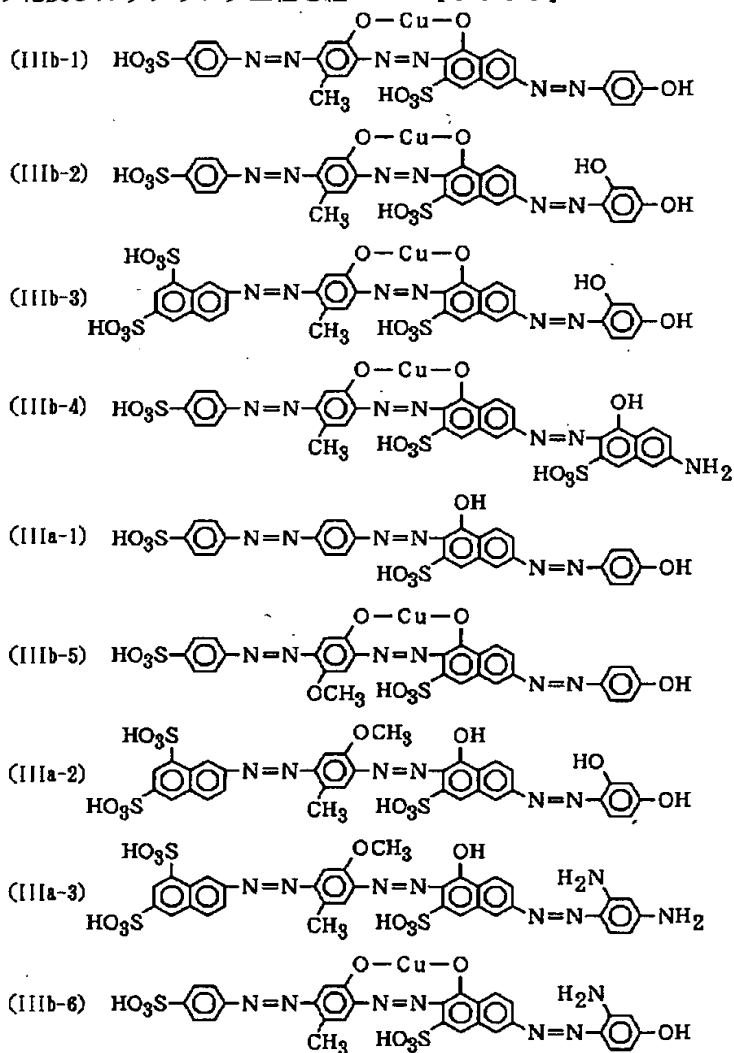
【0056】前記の式(IIIa)及び(IIIb)において、 R_1 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、スルホ、又は無置換のもしくは置換されたアミノである。ここでいう置換アミノは、モノー又はジー置換であることができ、アミノに置換しうる基としては、例えば、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のアルキルカルボニル、炭素数1～4のアルキルスルホニル、カルバモイル等が挙げられる。式(IIIa)における R_2 は、水素、ヒドロキシ又は低級アルコキシである。

【0057】式(IIIa)及び(IIIb)のトリスアゾ染料は、例えば特開平2-75672号公報などに記載される公知の方法に準じ、通常のアゾ化及びカップリング工程を経

て(必要に応じて、さらに通常の銅錯塩化工程を経て)製造することができる。

【0058】〔A〕の群を構成する式(IIIa)及び(IIIb)のトリスアゾ染料の好適な具体例としては、それぞれ遊離酸の形で以下の式(IIIa-1)～(IIIa-6)及び(IIIb-1)～(IIIb-6)で示されるものが挙げられる。これらは、通常ナトリウム塩の形で用いられるが、勿論遊離酸の形で、あるいはリチウム塩やカリウム塩のような他のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、さらにはエタノールアミン塩やアルキルアミン塩のようなアミン塩の形で用いることも可能である。

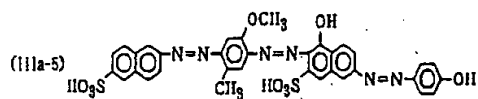
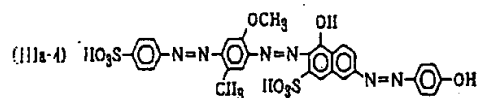
【0059】



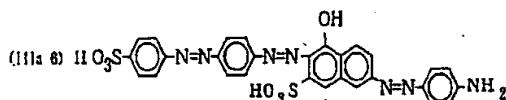
【0060】

15

16



【0061】



【0062】 [B] 群の染料は容易に入手可能な市販品であり、カラー・インデックス・ジェネリック・ネーム (Color Index Generic Name) と商品名で表して、以下のものが例示され、各商品名のもは、住友化学工業 (株) から販売されている。

【0063】 シー・アイ・ダイレクト・イエロー 12 (商品名 Chrysophenine)、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 28 (商品名 Sumilight Supra Yellow BC conc.)、シー・アイ・ダイレクト・イエロー 44 (商品名 Direct Fast Yellow GC)、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 26 (商品名 Direct Fast Orange S)、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 39 (商品名 Sumilight Supra Orange 2GL 125%)、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ 107 (商品名 Sumilight Supra Orange GD extra conc.)、シー・アイ・ダイレクト・レッド 2 (商品名 Benzopurpurine 4B)、シー・アイ・ダイレクト・レッド 31 (商品名 Nippon Fast Red BB conc.)、シー・アイ・ダイレクト・レッド 79 (商品名 Sumilight Supra Red 4BL 170%)、シー・アイ・ダイレクト・レッド 81 (商品名 Sumilight Red 4B)、シー・アイ・ダイレクト・レッド 247 (商品名 Japanol Fast Red FA)。

【0064】 本発明の偏光膜は、式 (I) および/または式 (II) で示されるテトラキスアゾ化合物からなる、あるいはさらに他の有機染料からなる二色性染料を、偏光膜基材である高分子フィルムに公知の方法で含有せしめることにより、製造することができる。式 (I) および/または式 (II) で示されるテトラキスアゾ化合物に加えて、前記 [A] 及び [B] の群から選ばれる少なくとも二種の有機染料を用いる場合、それぞれの配合割合は特に限定されるものではないが、一般的には、式

(I) および/または式 (II) で示されるテトラキスアゾ化合物の重量を基準として、前記 [A] 及び [B] の群から選ばれる少なくとも二種の有機染料を合計で 0.1 ~ 5 重量倍の範囲で用いるのが好ましい。

【0065】 高分子フィルムとしては例えば、ポリビニ

ルアルコールまたはその誘導体、これらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの、EVA (エチレン/ビニルアセテート) 樹脂、ケン化 EVA 樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂などからなるものが利用される。なかでも、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点から、好適に用いられる。このような高分子フィルムに二色性染料を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のようにして行うことができる。まず、二色性染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は 0.0001 ~ 10 重量% 程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば芒硝を 1 ~ 10 重量% 程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは 40 ~ 80℃ 程度である。二色性染料の配向は、高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を採用してもよい。高分子フィルムの延伸は、染色の前に行ってもよい。二色性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を 1 ~ 15 重量%、好ましくは 5 ~ 10 重量% の範囲とし、処理は 30 ~ 80℃、好ましくは 50 ~ 75℃ の温度範囲で行われる。さらには必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる保護膜を

貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン／六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂からなるフィルムなどが用いられる。

【0066】このようにして、高い偏光性能を有し、且つ水及び熱に対する耐久性に優れた偏光膜を得ることができる。又、式(I)および／または式(II)で示されるテトラキスアゾ化合物と他の有機染料を併用することによって、水及び熱に対する耐久性に優れた中性色の偏光膜を得ることができる。この場合、有機染料として前記【A】及び【B】の群から選ばれる少なくとも二種を併用することによって、水及び熱に対する耐久性に優れ、可視領域における直交位での色もれの少ない偏光膜を得ることができる。

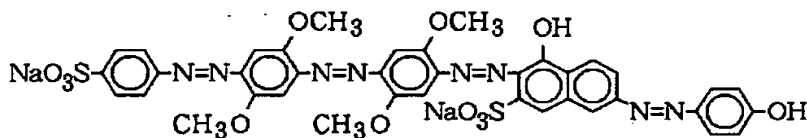
【0067】

【発明の効果】本発明のテトラキスアゾ化合物は、染料、特に偏光膜用の染料として有用である。そしてこの化合物を含有する偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能を有し、かつ耐久性にも優れるので、各種液晶表示体、なかでも高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途などに好適である。

【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0069】実施例1



【0071】この化合物は、水性媒体中で λ_{\max} 622 nmを示した。

【0072】実施例2

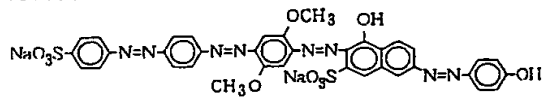
3-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸24.0部を水200部に分散させたのち、水酸化ナトリウム12部を加えて溶解液とし、塩化トシル19.1部を加えて35~40℃で1時間攪拌する。この反応液に35%塩酸41.8部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加えて、5℃で1時間攪拌する。次いでフェノール9.4部を加えたのち、水酸化ナトリウムを加えてpH9とし、5~10℃で攪拌してカップリング反応を完結させる。この反応液に水酸化ナトリウム6部を加え、80℃で3時間攪拌して加水分解させる。20~30℃に冷却したのち、35%塩酸を加えてpH7とし、次いで塩化ナトリウム

スルファニル酸17.3部を水200部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、5℃で1時間攪拌する。そこへ2,5-ジメトキシアニリン15.3部を加え、5~10℃で1時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過してモノアゾ化合物を得る。得られたモノアゾ化合物を水300部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10~15℃で攪拌してジアゾ化する。そこへ2,5-ジメトキシアニリン15.3部を加え、10~15℃で1時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過してジスアゾ化合物を得る。得られたジスアゾ化合物を水400部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10~15℃で攪拌してジアゾ化する。一方、3-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸24.0部を水240部に加え、10~15℃で炭酸ナトリウムを加えてpH8とし、このpHで、先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物を注入し、攪拌してカップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、濾過してトリスアゾ化合物を得る。得られたトリスアゾ化合物を水500部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10~15℃で1時間攪拌する。そこへフェノール9.4部を加え、さらに10~15℃で水酸化ナトリウムを加えてpH9とし、攪拌してカップリング反応を完結させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して下記構造のテトラキスアゾ化合物を得た。

【0070】

を加えて塩析し、濾過してモノアゾ化合物を得る。一方、4-アミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム29.9部を水300部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、10~15℃で攪拌してジアゾ化する。そこへ2,5-ジメトキシアニリン15.3部を加え、10~15℃で1時間攪拌したのち、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過してジスアゾ化合物を得る。得られたジスアゾ化合物を水400部に分散させたのち、35%塩酸20.9部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加えて、10~15℃で攪拌してジアゾ化する。このジスアゾジアゾ化物反応液に、先に合成したモノアゾ化合物を加え、さらに炭酸ナトリウムを加えてpH9とし、10~15℃で3時間反応させる。

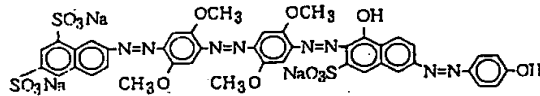
反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して下記構造のテトラキスアゾ化合物を得た。



【0074】この化合物は、水性媒体中で λ_{\max} 597 nmを示した。

【0075】実施例3

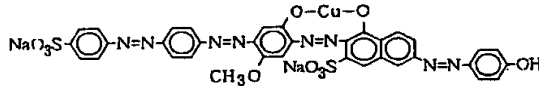
実施例1で用いたスルファニル酸の代わりに、2-アミ



【0077】この化合物は、水性媒体中で λ_{\max} 622 nmを示した。

【0078】実施例4

実施例2で得られたテトラキスアゾ化合物を水500部に分散させ、無水硫酸銅16.0部およびモノエタノール



【0080】この化合物は、水性媒体中で λ_{\max} 649 nmを示した。

【0081】実施例5

実施例4で得られた化合物を水500部に分散させ、エチレンジアミン四酢酸29.3部を加えたのち、水酸化ナ



【0083】この化合物は、水性媒体中で λ_{\max} 597 nmを示した。

【0084】実施例6

厚さ75 μ mのポリビニルアルコールフィルム(クラレビニロン#7500)。(株)クラレ製品)を縦一軸に4倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例1で得られたテトラキスアゾ化合物を0.025%および染色助剤である芒硝を2.0%の濃度とした60℃の水溶液に20分浸漬した。さらに、ホウ酸を7.5%の濃度とした65℃の水溶液に5分浸漬したのち、取り出して20℃の水で20秒間洗浄を行い、50℃で乾燥することにより、偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は630nmであり、高い偏光度を有し、かつ、高温および高湿の状態

【0073】

ノナフタレン-6, 8-ジスルホン酸30.3部を用いて、実施例1と同様の方法で反応を行うことにより、下記構造のテトラキスアゾ化合物を得た。

【0076】

アミン3部を加えて95℃に加熱し、12時間反応させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して、下記構造のテトラキスアゾ化合物を得た。

【0079】

トリウムを加えてpH5とし、30~40℃で3時間攪拌する。反応液を濾過して、下記構造のテトラキスアゾ化合物を得た。

【0082】

も長時間にわたる耐久性を示した。

【0085】実施例7

実施例1で得られたテトラキスアゾ化合物の代わりに、実施例2で得られたテトラキスアゾ化合物を用いて、実施例6と同様の方法により偏光膜を得た。得られた偏光膜の λ_{\max} は610nmであり、幅広い吸収領域を有し、高い偏光度を示した。

【0086】実施例8

実施例1で得られたテトラキスアゾ化合物の代わりに、下表第2欄のテトラキスアゾ化合物を用いて、実施例6と同様の方法により偏光膜を得た。なお、表中の λ_{\max} は偏光膜での値であり、また構造式は遊離酸の形で示されている。得られた偏光膜は、高い偏光度を示し、湿熱条件下での耐久性に優れていた。

[0087]

〔表1〕

番号	構造式	λ_{max} (nm)
1		610
2		630
3		610
4		620
5		610
6		610
7		600

番号	構造式	λ_{max} (nm)
8		610
9		610
10		610
11		610
12		630
13		610
14		630

番号	構造式	λ_{max} (nm)
8		610
9		610
10		610
11		610
12		630
18		610
14		630

(14)

特開平9-132726

25

26

番号	構造式	λ_{max} (nm)
15		630
16		620
17		610
18		650
19		650
20		650

(15)

特開平9-132726

27

28

番号	構造式	λ_{max} (nm)
21		630
22		620
23		630
24		620
25		650
26		650

番号	構造式	λmax (nm)
21		620
22		620
23		630
24		630
25		650
26		650

【0091】実施例9

厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルム（クラレビニロン#7500、（株）クラレ製品）を縦一軸に4倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例8のNo.22で得られたテトラキスアゾ化合物のナトリウム塩を0.017%、式(IIIa-1)で示される染料のナトリウム塩を0.0035%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.004%および染色助剤である芒硝を2.0%の濃度とした65℃の水溶液に10分浸漬した。さらに、ホウ酸を7.5%の濃度とした65℃の水溶液に10分浸漬したのち、取り出して20℃の水で30秒間洗浄して、偏光膜を得た。得られた偏光膜は中性色を示し、かつ、高温および高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

【0092】実施例10

厚さ75μmのポリビニルアルコールフィルム（クラレビニロン#7500、（株）クラレ製品）を縦一軸に4倍延伸して、偏光膜基材とした。このポリビニルアルコールフィルムを緊張状態に保ったまま、実施例8のNo.21で得られたテトラキスアゾ化合物のナトリウム塩を0.025%、式(IIIa-1)で示される染料のナトリウム塩を0.007%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.0085%および染色助剤である芒硝を2.0%の濃度とした65℃の水溶液に10分浸漬した。さらに、ホウ酸を7.5%の濃度とした65℃の水溶液に10分浸漬したのち、取り出して20℃の水で30秒間洗浄して、偏光膜を得た。得られた偏光膜は中性色を示し、かつ、高温および高湿の状態でも長時間にわたって変色を示さなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 尾村 隆

大阪市此花区森田中3丁目1番98号 住
反化学工業株式会社内